

Westlaw.

DIPF 1979-29881B

Page 1

Derwent International Patent Family File

Copyright (c) 2003 Derwent Information. All rights reserved.

POLYETHYLENE FOIL ADHESIVE AND PRINTING INK RECEPTIVITY - IS IMPROVED BY IONIC ETCHING OF SURFACE

Patent Assignee: SIEMENS AG (SIEI)

Inventor: TILGNER R

Priority Application(No Type Date): 77 DE-2744131 A 19770930

No. of Countries: 1

No. of Patents: 1

PATENT FAMILY

Patent Number: DE 2744131 A 19790412

Application Number:

Language:

Page(s):

Main IPC:

Week: 197916 B

Abstract: DE 2744131 A

Polyethylene foils have their surfaces roughened to improve their receptivity w.r.t. adhesives or printing inks by exposing the surfaces to ionic etching.

Pref. the ionic etching is carried out using O₂ which has been rendered active by high frequency activation. Period of etching may be varied from 5-20 mins. Ionic etching leads to uniform surface roughening in which the punctiform depth is <0.1 µm. Roughening results also in promotion of formation of permanent bonding gps.

Ionic etching improves the receptivity without impairing other characteristics of the foils.

Title Terms: POLYETHYLENE; FOIL; ADHESIVE; PRINT; INK; RECEPTIVE; IMPROVE; ION; ETCH; SURFACE

DIPF 1979-29881B

Page 2

Derwent Accession Number: 1979-29881B

Related Accession Number:

Derwent Class: A17; A35

IPC (additional): C23C-015/00

END OF DOCUMENT

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 44 131 A

11

Offenlegungsschrift 27 44 131

21

Aktenzeichen: P 27 44 131.2

22

Anmeldetag: 30. 9. 77

43

Offenlegungstag: 12. 4. 79

31

Unionspriorität:

22 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Verbesserung der Verklebbarkeit bzw. Bedruckbarkeit von Kunststoffen

71

Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

72

Erfinder:

Tilgner, Rainer, Dr., 8203 Oberaudorf

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 24 57 694

DD 1 15 708

DE 27 44 131 A 1

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

2

Unser Zeichen
VPA 77 P 7167 BRD

Verfahren zur Verbesserung der Verklebbarkeit bzw.
Bedruckbarkeit von Kunststoffen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Verklebbarkeit bzw. Bedruckbarkeit von Kunststoffen, insbesondere von Polyäthylen, durch Aufrauen der zu verklebenden bzw. zu bedruckenden Oberflächen.

10 Die sog. Vorbehandlung von Kunststoffen, welche ursprünglich für das Bedrucken von Kunststofffolien, Flaschen und dgl. entwickelt wurde, ist heute ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel, um schwierig zu verklebende Kunststoffe klebbar machen zu können. Sinn und Zweck jeder Vorbehandlungsmethode ist es,
15 die Oberflächen von entweder nur unbefriedigend oder überhaupt nicht verklebbaren bzw. bedruckbaren Kunststoffen so zu verändern, daß sie leicht bedruckt oder verklebt werden können. Die bekannten Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffen, welche
in "Kunststoffe und ihre Verklebung" Verlag Brunke Garrels, Hamburg, 1967, Seiten 14 bis 31 von H. Lucke zusammengestellt
20 wurden, werden in rein mechanische, chemische und physikalische Vorbehandlungsmethoden gegliedert.

Bei den rein mechanischen Vorbehandlungsmethoden werden die
25 Oberflächen der Kunststoffe durch Schmirgeln, Bürsten oder Sandstrahlen aufgeraut. Neben dem Abtragen einer adhäsionsfeind-

Klk 1 The / 30.9.1977

909815/0171

lichen Schicht wird durch dieses Aufrauen eine Vergrößerung und eine gewisse Aktivierung der Oberflächen erreicht, wodurch die Haftung eines Klebstoffes oder einer Druckfarbe gesteigert wird.

5

Bei den chemischen Vorbehandlungsmethoden wird die Veränderung der Oberflächen durch die Einwirkung bestimmter Chemikalien herbeigeführt. Die Auswahl dieser Chemikalien richtet sich hierbei jeweils nach den infrage kommenden Kunststoffen oder Kunststoffgruppen. So werden Polyfluorcarbon-Kunststoffe beispielsweise mit Metallen, wie Lithium, Natrium oder Kalium in Form von Schmelzen, Dämpfen, Lösungen oder Dispersionen oder mit Alkalimetall-Aryl-Komplex-Lösungen behandelt. Zu der chemischen Vorbehandlung von Polyolefinen sind beispielsweise Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, starke Oxydationsmittel wie Chromschwefelsäure und Ozon; Lösungsmitteldämpfe wie Perchloräthylendämpfe und Titansäureester geeignet. Hierbei kann zur Vorbehandlung von Polyäthylen-Folien mit Chlorgas oder Ozon die Aktivierung der Folienoberflächen durch gleichzeitige UV-Bestrahlung weiter gesteigert werden. Der Einsatz chemischer Vorbehandlungsmethoden wird jedoch eingeschränkt durch einen möglichen Angriff nicht säure-resistenter Materialien, die in den Kunststoff ganz oder teilweise eingebettet sind. So werden beispielsweise in Polyäthylen verankerte Metallteile bei der chemischen Vorbehandlung angegriffen.

25

Die physikalischen Vorbehandlungsmethoden, die sich fast ausschließlich auf die Oberflächenbehandlung von Polyolefinen wie Polyäthylen und Polypropylen beschränken, werden in thermische und elektrische Verfahren unterteilt. Bei den thermischen Vorbehandlungsverfahren wird durch die Temperatureinwirkung einer mit Sauerstoffüberschuß brennenden Gasflamme die Molekülstruktur der Kunststoffe an der Oberfläche verändert. Zu den elektrischen Vorbehandlungsverfahren zählt die Bestrahlung mit hochenergetischen Elementarteilchen, bei welcher durch Molekülver-

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Verbesserung der Verklebbbarkeit bzw. Bedruckbarkeit von Kunststoffen, insbesondere von Polyäthylen, durch Aufrauen der zu verklebenden bzw. zu bedruckenden Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen durch Ionenätzung aufgeraut werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen durch Ionenätzung mit einem hochfrequenzaktivierten, aktivierenden Gas aufgeraut werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als aktivierendes Gas Sauerstoff verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenätzung für eine Zeitdauer zwischen 5 und 20 Minuten durchgeführt wird.

netzung und/oder Molekülabbau in Verbindung mit einer Oxydation der Kunststoffoberflächen das Verkleben oder Bedrucken von Polyolefinfolien ermöglicht wird. Bei der elektrischen Vorbehandlung mittels Koronaentladungen wird die Kunststoffoberfläche mit Elektronen bombardiert. Durch die Ionisierung der Luft im Elektroden-
5 spalt entsteht dann instabiles Ozon, welches durch die Abspaltung von atomaren Sauerstoff eine Oxydation der Oberflächen bewirkt. Eine Weiterbildung des vorstehend geschilderten Verfahrens, das sog. TRAVER-Verfahren beruht darauf, daß die zu behandelnde Poly-
10 olefinoberfläche in einer zwischen zwei im Abstand voneinander angeordneten Elektroden befindlichen Gasatmosphäre einer elektrischen Entladung ausgesetzt wird, wobei die Gasatmosphäre unabhängig von dieser elektrischen Entladung durch eine äußere Ionisierungsquelle ionisiert wird. Hierdurch wird eine unerwünschte
15 Sprüh- oder Koronaentladung, die stets von einer für Polyolefine schädlichen Ozonbildung begleitet ist, vermieden. Die Aktivierung der Oberflächen durch Oxydation erfolgt in diesem Fall also ausschließlich durch angeregte Sauerstoffmoleküle. Bei einer weiteren Variante der bekannten elektrischen Vorbehandlungsver-
20 fahren wird eine Oxydation der Kunststoffoberflächen durch Niederdruck-Glimmentladungen herbeigeführt.

Eine kritische Betrachtung der bekannten Vorbehandlungsmethoden für Kunststoffe führt zu dem Ergebnis, daß die rein mechanische
25 Vorbehandlung nur zu geringen Haftfestigkeiten führt und daß die chemischen Vorbehandlungsmethoden nur beschränkt anwendbar sind. Die physikalischen Vorbehandlungsmethoden sind nur für wenige Kunststoffe oder Kunststoffgruppen geeignet und hinsichtlich der erzielbaren Haftfestigkeiten verbesserungsbedürftig.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Verklebbarkeit bzw. Bedruckbarkeit von Kunststoffen zu schaffen, bei welchem hohe Haftfestigkeiten ohne die Nachteile der chemischen Vorbehandlung erzielt
35 werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Oberflächen durch Ionenätzung aufgeraut werden. Im Gegensatz zu den bekannten physikalischen Vorbehandlungsmethoden erzeugt der Ionenätzvorgang eine gleichmäßig rauhe Oberfläche mit Rauhtiefen von weniger als $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Derart fein und gleichmäßig aufgeraute Oberflächen konnten bislang auch nicht durch die bekannten mechanischen Vorbehandlungsmethoden erzielt werden. Neben der Abtragung einer antiadhäsiven Oberflächenschicht bewirkt das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentliche Vergrößerung der Oberflächen, wodurch die Adhäsion eines Klebstoffes oder einer Druckfarbe erheblich gesteigert werden kann. Außerdem wird durch die Ionenätzung auch eine gewisse Aktivierung der Oberflächen erzielt, d.h. es entstehen reaktionsfähige Gruppen, welche mit polaren Gruppen der Klebstoffe oder Druckfarben relativ feste Bindungen eingehen können. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß es im Gegensatz zu den bekannten chemischen Vorbehandlungsmethoden keinen Angriff mit dem Kunststoff verbundener, nicht säureresistenter Materialien bewirkt.

Die Ionenätzung der Kunststoffoberflächen kann mit beliebigen hochfrequenzaktivierten Gasen, also auch mit inerten Gasen, wie Argon, durchgeführt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Oberflächen jedoch durch Ionenätzung mit einem hochfrequenzaktivierten, aktivierenden Gas aufgeraut. Derartige aktivierende Gase bewirken eine weitere Verbesserung der Aktivierung der Oberflächen und somit eine weitere Verbesserung der Klebbarkeit bzw. Bedruckbarkeit. Hierbei hat es sich als besonders günstig herausgestellt, wenn als aktivierendes Gas Sauerstoff verwendet wird.

Weiterhin empfiehlt es sich, die Ionenätzung für eine Zeitdauer zwischen 5 und 20 Minuten durchzuführen. Wie Versuche ergeben haben, lassen sich in diesem Bereich der Zeitdauer des Ionenätzvorganges hinsichtlich der Verklebbarkeit bzw. Bedruckbar-

keit die besten Ergebnisse erzielen.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung an Hand der Zeichnung näher erläutert.

5

Die Zeichnung zeigt das Schema einer Gasentladungsanlage, in welcher die Oberflächen von Kunststoffen durch Ionenätzung aufgeraut werden können. Derartige Gasentladungsanlagen werden beispielsweise dazu verwendet, die Strukturen von Kunststoffen durch Ionenätzung freizulegen und hierdurch für nachfolgende elektronenmikroskopische Aufnahmen vorzubereiten ("Gummi Asbest Kunststoffe", 25. Jahrgang, 1972, Heft 12, Seiten 1159 bis 1164).

15 Die in der Zeichnung dargestellte Gasentladungsanlage besitzt einen Glasrezipienten 1, welcher vakuumdicht auf ein Unterteil 2 aufgesetzt ist. Das Unterteil 2 ist seinerseits über einen Flansch 21 vakuumdicht mit dem Flansch 31 einer abgebrochen dargestellten Vakuumpumpe 3 verbunden. Über ein am Unterteil 2 angebrachtes Dosierventil 4 und feine ringförmig verteilte in den Mantel des Unterteils 2 eingebrachte Bohrungen 22 strömen geringe Mengen Sauerstoff bei einem Druck von ca. 10^{-2} Torr in den Glasrezipienten 1. Die Zufuhr des Sauerstoffs ist hierbei durch den Pfeil 5 angedeutet. In dem Glasrezipienten 1 ist ein wassergekühlter Probenstisch 6 angeordnet, auf welchen ein Kunststoffteil 7 aufgelegt werden kann. Der Probenstisch 6 ist durch den Mantel des Unterteils 2 hindurch an einen Kühlwasserkreislauf angeschlossen, wie es durch die Pfeile 61 und 62 angedeutet ist.

30 Der Probenstisch 6 ist über das Unterteil 2 an Masse gelegt und dient auf diese Weise als Gegenelektrode einer von außen her um den Glasrezipienten 1 gelegten HF-Ringelektrode 8, welche an eine Steuereinheit 9 angeschlossen ist. Im Feld der über die HF-Ringelektrode 8 angekoppelten Hochfrequenz von 27,12 MHz wird der Sauerstoff 5 mit einer Leistung von 30 W ionisiert, so daß die

oben liegende Fläche des Kunststoffteils 7 durch Sauerstoff-
ionenätzung aufgeraut und danach verklebt bzw. bedruckt wer-
den kann. Die positiv geladenen Sauerstoffionen können durch
eine überlagerte Gleichspannung von beispielsweise 300 V, die
5 zwischen dem wassergekühlten Probenstück 6 und einer an die
Steuereinheit 9 angeschlossenen Gleichspannungselektrode 10
liegt, zum Kunststoffteil 7 hin beschleunigt werden. Eine für
den vorliegenden Zweck vollauf befriedigende Ionenätzung kann
jedoch auch ohne Anschluß der Gleichspannungselektrode 10
10 erzielt werden.

In der vorstehend beschriebenen Gasentladungsanlage wurden
mehrere aus Polyäthylen bestehende Proben durch Ionenätzung
aufgeraut und über einen handelsüblichen Zweikomponentenkleb-
15 stoff auf der Basis von Epoxidharz miteinander verklebt. Zum
Vergleich wurden einige der Proben auch ohne Vorbehandlung bzw.
nach einer mechanischen Aufrauung durch Schmirgeln mit Sand-
papier der Körnung 320 miteinander verklebt. Nach der vollständi-
gen Aushärtung des Zweikomponentenklebstoffes wurden die zum
20 Trennen der Klebstellen erforderlichen Zugkräfte gemessen. Die
Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Ta-
belle angegeben, wobei die eingetragenen Zugkräfte jeweils
Mittelwerte aus fünf Messungen darstellen.

25

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6
30 Art der Vorbe- handlung	keine	Schmir- geln	ätzen in Chrom- schwefel- säure b. 70°C	Ionen- ätzung	Ionen- ätzung	Ionen- ätzung
Zeit der Vorbe- handlung (min)	-	-	2	5	10	20
35 Klebfläche (mm ²)	150	150	150	150	150	150
Zugkraft (N)	86	117	381	306	383	352

909815/0171

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden bei der Probe Nr. 5 bei einer Zeitdauer der Ionenätzung von 10 Minuten mit der chemischen Vorbehandlung (Probe Nr. 3) vergleichbare Festigkeiten der Klebstellen erzielt.

5

Eine Vorbehandlung durch Ionenätzung ist beispielsweise für Kunststoffe wie Polyoxymethylen und insbesondere für Polyäthylen geeignet. Bei sämtlichen Anwendungen wird eine äußerst schonende Behandlung der Kunststoffoberflächen und der im Kunststoff verankerten Teile erzielt.

10

4 Patentansprüche

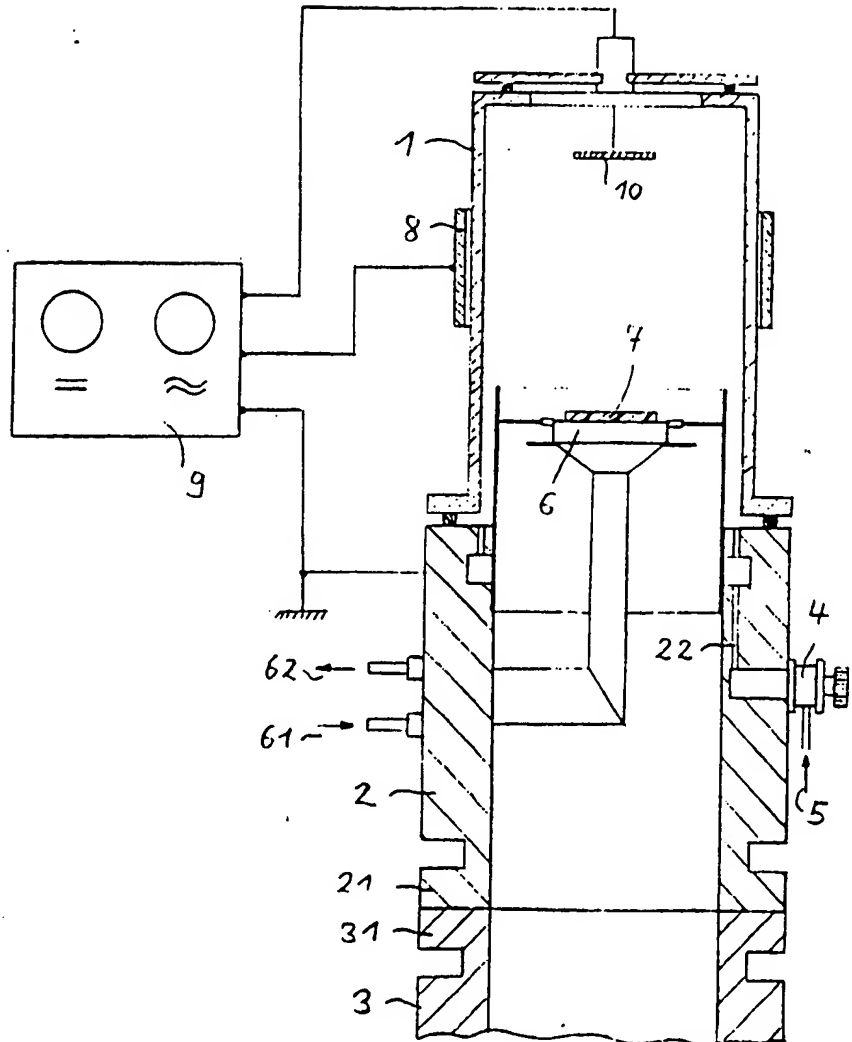
1 Figur

2744131

-9-

Nummer:
Int. Cl.2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

77 P 7 1 6 7 ARO
27 44 131
C 23 C 15/00
30. September 1977
12. April 1979



909815/0171